

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

REC'D 16 MAY-2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

102 29 037.7

**Anmeldetag:**

28. Juni 2002

**Anmelder/Inhaber:**

ROBERT BOSCH GMBH, Stuttgart/DE

**Bezeichnung:**Vorrichtung und Verfahren zur Erzeugung von Chlor-  
trifluorid und Anlage zur Ätzung von Halbleitersub-  
straten mit dieser Vorrichtung**IPC:**

C 01 B, C 30 B, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**

03.06.02 Kut/Dm

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Vorrichtung und Verfahren zur Erzeugung von Chlortrifluorid und Anlage zur Ätzung von Halbleitersubstraten mit dieser Vorrichtung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Erzeugung von Chlortrifluorid und eine Anlage zur Ätzung von Halbleitersubstraten, insbesondere von Siliziumwafern, mit dieser Vorrichtung, nach der Gattung der unabhängigen Ansprüche

Stand der Technik

Aus DE 199 19 469 A1 oder JP-20010684422 A ist bekannt, dass Silizium durch gasförmiges Chlortrifluorid ( $\text{ClF}_3$ ) spontan geätzt wird, indem nach Adsorption dieser Verbindung auf einer Siliziumoberfläche eine Freisetzung von Fluorradikalen stattfindet, welche mit den Siliziumatomen der zugänglichen Siliziumoberfläche zu spontan flüchtigen Siliziumfluoridverbindungen reagieren. Dabei wächst die Ätzrate mit steigendem Partialdruck des  $\text{ClF}_3$ , und es sind Abtragsraten von einigen  $10 \mu\text{m}/\text{min}$  und mehr bei entsprechend hohen Drücken und ausreichender Stoffmengenzufuhr möglich. Nachteilig bei diesem Gas ist jedoch, dass es vor allem in verflüssigter Form ein sehr gefährlicher Stoff ist.

Aus Hofmann-Rüdorff, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 21. Auflage, 1973, Seiten 259 ff., ist die Synthese von  $\text{ClF}_3$  aus  $\text{Cl}_2$  und  $\text{F}_2$  bekannt. Bei einer Temperatur von  $280^\circ\text{C}$  entsteht dabei aus einer Mischung von  $\text{Cl}_2$  und  $\text{F}_2$  bei Überschuss von  $\text{F}_2$  Chlortrifluorid. In einem ersten Schritt wird Chlormonofluorid gebildet, dem sich in einem zweiten Schritt weiteres Fluor bis hin zum Chlortrifluorid anlagert.

Nachteilig bei dieser Reaktion ist die hohe Reaktionstemperatur und die geringe Reaktionsrate. Daher können auf diese Weise nur vergleichsweise geringe Mengen an  $\text{ClF}_3$  synthetisiert werden kann, und ein erheblicher Anteil der zugeführten Ausgangsgase  $\text{Cl}_2$  und  $\text{F}_2$  bleibt ungenutzt bzw. wurde lediglich zu Zwischenprodukten wie  $\text{FCl}$  umgesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung einer Vorrichtung und eines Verfahrens zur Erzeugung von Chlortrifluorid, sowie einer Anlage zur Ätzung von Halbleitersubstraten mit dieser Vorrichtung, bei der Chlortrifluorid als Ätzgas eingesetzt wird, wobei das Verfahren und die Vorrichtung eine Erzeugung von Chlortrifluorid unmittelbar vor Ort erlaubt, so dass eine Bevorratung dieses unter Sicherheitsaspekten kritischen Stoffes, insbesondere in flüssiger Form, vermieden werden kann. Weiter sollte es damit möglich sein, das Chlortrifluorid aus vergleichsweise harmlosen oder unkritischen Ausgangsstoffen effizient und kostengünstig möglichst genau in der zur Ätzung benötigten Menge zu erzeugen.

#### Vorteile der Erfindung

Die erfindungsgemäße Vorrichtung hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass nunmehr Chlortrifluorid bei  $\text{ClF}_3$ -basierten Ätzprozessen, insbesondere bei der Ätzung von Siliziumsubstraten, einsetzbar ist, ohne dass dieses als solches bevorratet werden muss. Vielmehr wird das  $\text{ClF}_3$  in einer hocheffizienten Plasmareaktion in einem hochdichten Plasma erzeugt, und kann somit unmittelbar nach der Erzeugung einer dem Plasmareaktor zugeordneten Prozesskammer zugeführt werden kann, in der es auf das dort befindliche Halbleitersubstrat einwirkt. Weiter kann das  $\text{ClF}_3$  nun aufgrund der effizienten Reaktion auch mit großen Gasflüssen von einigen 100 sccm (sccm =  $1 \text{ cm}^3$  Gasfluss/Minute bei Normaldruck) bis hin zu slm (slm =  $1 \text{ dm}^3$  Gasfluss/Minute bei Normaldruck) bei der Ätzung eingesetzt bzw. aus der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Erzeugung von  $\text{ClF}_3$  entnommen werden.

Vorteilhaft ist weiter, dass das Chlortrifluorid bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und mit Hilfe der erfindungsgemäßen Vorrichtung aus unkritischen, in hoher Reinheit verfügbaren und kostengünstigen, als Precursorgasen bei der Herstellung von  $\text{ClF}_3$  dienenden Gasen herstellbar ist. Überdies ist die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Erzeugung von Chlortrifluorid mit der vorhandenen Technologie einfach realisierbar und zuverlässig beherrschbar. Insofern kann diese Vorrichtung als Zusatzmodul jeder geeigneten Ätzkammer bzw. bestehenden Vakuumanlage

zur Ätzung von Halbleitersubstraten vorgeschaltet werden oder als Zusatzbauteil in eine übliche Einrichtung zur Versorgung einer Ätzkammer mit Prozessgasen integriert werden.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

So ist besonders vorteilhaft, wenn die Erzeugung des hochdichten Plasmas in einer Reaktionskammer induktiv mit Hilfe einer Hochfrequenzanregung oder über eine Mikrowellenanregung mit einem Hohlleiter und einem Magnetron erfolgt.

#### Zeichnungen

Die Erfindung wird anhand der Zeichnungen und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Er zeigt Figur 1 eine Prinzipskizze einer Anlage zur Ätzung eines Halbleitersubstrates mit einer Vorrichtung zur Erzeugung von Chlortrifluorid mit induktiver Plasmaanregung, und Figur 2 eine Prinzipskizze einer alternativen Anlage zur Ätzung eines Halbleitersubstrates mit einer Vorrichtung zur Erzeugung von Chlortrifluorid, wobei die Plasmaanregung über Mikrowellen erfolgt.

#### Ausführungsbeispiele

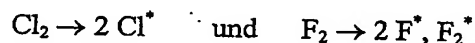
Ein erstes Ausführungsbeispiel für eine Vorrichtung 6 zur Erzeugung von Chlortrifluorid ( $\text{ClF}_3$ ) mit einer nachgeordneten Prozesskammer 10, in der ein Halbleitersubstrat 30, vorzugsweise ein Siliziumwafer, der gegebenenfalls mit einer Maskierung und/oder einer Strukturierung versehen ist, geätzt wird, ist schematisch in Figur 1 dargestellt. Die Vorrichtung 6 bildet dabei mit der Prozesskammer 10, mit der sie über einen Gasauslass 20 verbunden ist, und im Weiteren noch erläuterten Anbauteilen eine Ätzanlage 5.

Kern der Vorrichtung 6 ist ein Plasmareaktor 100 in Form einer Reaktionskammer. In dieser werden zugeführte Gase, sogenannte "Precursor-Gase", mittels induktiver Hochfrequenzanregung oder alternativ gemäß Figur 2 mittels Mikrowellenanregung möglichst weitgehend zu Radikalen aufgebrochen, die sich bei entsprechendem Verhältnis von Fluoranteil zu Chloranteil, d.h. bevorzugt einem Gasfluss von 3:1 der betreffenden Fluorradikale oder entsprechende

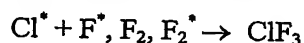
reaktive Spezies bzw. Chlorradikale oder entsprechende reaktive Spezies freisetzenden Gase, zu  $\text{ClF}_3$  verbinden und nachfolgend der Prozesskammer 10 zugeführt werden.

In einer ersten Variante geht man dazu von den Gasen  $\text{F}_2$  und  $\text{Cl}_2$  aus, die dem Plasmareaktor 100 über entsprechende Gasflaschen 21, 25 für  $\text{F}_2$  und  $\text{Cl}_2$  und den Gasflaschen 21, 25 jeweils nachgeordnete Massenflussregler 22, 26 zugeführt werden.

Die Reaktion verläuft dabei gemäß:



Insgesamt erhält man damit:



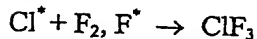
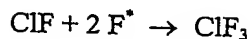
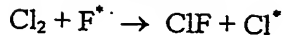
Durch die hohe Plasmaanregungsdichte, die in einem kleinen Plasmavolumen mittels induktiver Hochfrequenzanregung bzw. Mikrowellenanregung erzielbar ist, d.h. der Erzeugung eines hochdichten Plasmas 105 mit einer Dichte an Radikalen oder reaktiven Spezies von mindestens angeregten  $10^{11}$  Teilchen pro  $\text{cm}^3$ , insbesondere mindestens  $10^{12}$  angeregten Teilchen pro  $\text{cm}^3$ , gelingt dabei eine nahezu vollständige Umsetzung der Precursorgase  $\text{Cl}_2$  und  $\text{F}_2$  zu  $\text{ClF}_3$ , wenn das Verhältnis der Gasflüsse von  $\text{Cl}_2$  zu  $\text{F}_2$  auf einen Wert von 1:3 eingestellt ist.

Fluor ist jedoch kein optimales Precursorgas, da es nicht in hoher Reinheit verfügbar ist, korrosive und hoch-toxische Eigenschaften aufweist, und eine hohe Dissoziationsenergie für die Aufspaltung bzw. Radikalenbildung benötigt.

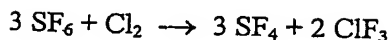
In einer zweiten, bevorzugten Variante geht man daher von Precursorgasen aus, die unter Plasmaanregung besonders effizient und leicht und gleichzeitig in großen Mengen Fluorradikale freisetzen. Bevorzugt sind die Gase  $\text{SF}_6$  oder  $\text{NF}_3$  als Alternative zu  $\text{F}_2$ .

$\text{SF}_6$  gibt unter Plasmaanregung im Mittel zwei Fluorradikale frei und geht dabei in das stabile  $\text{SF}_4$  über. Rekombinationsreaktionen von erzeugten Fluorradikalen mit  $\text{SF}_4$  und damit Rückreaktionen zu einem höheren  $\text{SF}_x$  in Richtung Ausgangsstoff  $\text{SF}_6$ , also der Wiedereinfang bereits erzeugter Fluorradikale durch  $\text{SF}_4$ , sind unwahrscheinlich, da  $\text{SF}_4$  ein stabiles Endprodukt darstellt und daher nur eine vergleichsweise geringe Affinität zu Fluorradikalen aufweist. Diese Eigenschaft zeichnet  $\text{SF}_6$  gegenüber anderen Fluorlieferanten wie z.B. Fluorkohlen(wasser)stoffen aus.

In dem Plasmareaktor 100 wird nun  $\text{ClF}_3$  aufgebaut vermöge der Reaktionen:



Insgesamt erhält man damit:



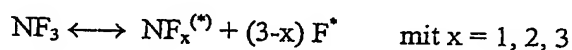
Dazu wird  $\text{SF}_6$  und  $\text{Cl}_2$  dem Plasmareaktor 100 in einem Verhältnis der Gasflüsse  $\text{SF}_6:\text{Cl}_2$  von 3:1 im Sinne einer stöchiometrischen Umsetzung zu  $\text{ClF}_3$  zugeführt.

Eine gewisse Schwierigkeit bei dieser Reaktion ist die Tatsache, dass  $\text{SF}_6$  im hochdichten Plasma 105 teilweise auch zu niedrigeren  $\text{SF}_x$ -Verbindungen ( $x = 0, 1, 2, 3$ ), insbesondere auch zu elementarem Schwefel, abgebaut wird, was bei den bevorzugt eingesetzten möglichst hohen Prozessdrücken in dem Plasmareaktor 100 oder der Prozesskammer 10 zu Ablagerungen oder auch auf dem Halbleitersubstrat 30 zu unerwünschten, eine Ätzung maskierenden Effekten führen kann. Um derartige Schwefelausscheidungen zu umgehen, ist es daher teilweise günstig, dem Plasmareaktor 100 oder alternativ auch erst der Prozesskammer 10 zusätzlich Sauerstoff zuzuführen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass aufgrund der außerordentlich hohen Selektivität der  $\text{ClF}_3$ -Ätzreaktion gegenüber  $\text{SiO}_2$  ein Sauerstoffzusatz bei der Ätzung von Silizium dazu führen kann, dass aktivierte Sauerstoffmoleküle oder -radikale die Siliziumoberfläche oxidieren und damit ebenfalls gegenüber der Ätzung mit  $\text{ClF}_3$  maskieren.

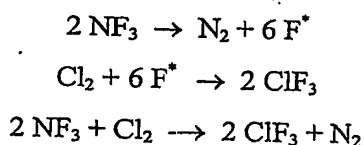
Das Precursorgas  $\text{SF}_6$  ist somit vor allem bei der Ätzung von Siliziumwafern mit  $\text{ClF}_3$  nicht optimal, da mit Blick auf eine hohe Konversionseffizienz zu  $\text{ClF}_3$  gerade sehr hohe Anregungsdichten, d.h. eine hohe Plasmaleistung in einem vergleichsweise kleinen Volumen, angestrebt werden, und gerade unter diesen Bedingungen vermehrt Schwefelbildung auftritt.

Im Rahmen einer dritten, besonders bevorzugten Variante wird daher an Stelle von  $\text{SF}_6$  unter Anpassung der Gasflüsse  $\text{NF}_3$  eingesetzt. Daneben ist, weniger bevorzugt, auch eine Mischung von  $\text{SF}_6$  mit  $\text{NF}_3$  verwendbar. Das Gas  $\text{NF}_3$  hat den Vorteil, dass es bei der Reaktion beispielsweise mit  $\text{Cl}_2$  zu  $\text{ClF}_3$  keinerlei Rückstände wie Schwefel bilden kann. Zudem wird Stickstofftrifluorid bei Halbleiterprozessen häufig als Reinigungsgas eingesetzt, d.h. es ist kostengünstig, stabil, in hochreiner Form verfügbar, nicht korrosiv und gilt auch nur als mindergiftig.

NF<sub>3</sub> verhält sich bei niedrigen Plasmadichten gänzlich anders als bei hohen Plasmadichten. So dominieren bei niedrigen Plasmadichten Bruchstücke der Form NF<sub>x</sub>, die auch radikalischer Natur sein können (NF<sub>x</sub><sup>\*</sup>) die Plasmachemie des NF<sub>3</sub>. Deren Merkmale sind eine geringe Selektivität gegenüber Dielektrika, eine vergleichsweise geringe Effizienz des Siliziumabtrags durch relativ geringe Mengen an verfügbaren freien Fluorradikalen aufgrund ausgeprägter Tendenz zu Rekombinationsreaktionen zum Ausgangsprodukt oder zu Zwischenprodukten mit höherem Fluorgehalt, und ein äußerst aggressives Verhalten gegenüber organischen Materialien. Die Summe dieser Eigenschaften macht NF<sub>3</sub> zu einem hervorragenden Reinigungsgas für Plasma-depositionsanlagen und als Scavengergas in Ätzapplikationen, wo die Anregungsdichten in der Regel vergleichsweise niedrig sind. Die Reaktion im Plasma bei niedrigen Plasmadichten verläuft somit gemäß:



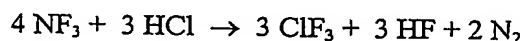
Bei hohen Anregungsdichten bzw. Plasmadichten dominieren dagegen Fluorradikale und N<sub>2</sub> als Endprodukte. In diesem Fall wird NF<sub>3</sub> im Plasma vollständig aufgebrochen, was zur hocheffizienten Bildung von Fluorradikalen und Stickstoffmolekülen führt, wobei letztere aufgrund ihrer hohen chemischen Stabilität bei den weiteren Betrachtungen vernachlässigt werden können. Insbesondere wird durch Bildung des stabilen N<sub>2</sub>-Moleküls eine nachfolgende Einfangreaktion von Fluorradikalen mit Rückreaktion in Richtung Ausgangsprodukte verhindert, d.h. die Tendenz zu Rekombinationsreaktionen ist ähnlich wie im Fall des SF<sub>6</sub> durch das stabile Endprodukt N<sub>2</sub> nur schwach ausgeprägt. Auch im Fall der Reaktionen des erzeugten ClF<sub>3</sub> mit Silizium kann die Gegenwart von Stickstoff vernachlässigt werden. Die Reaktion im Plasma bei hohen Plasmadichten verläuft somit gemäß:



Für eine optimale stöchiometrische Umsetzung ist das optimale Verhältnis der Gasflüsse von NF<sub>3</sub> zu Cl<sub>2</sub> 2:1.

Für den Einsatz in dem Plasmareaktor 100 mit hoher Anregungsdichte, d.h. in dem ein hochdichtes Plasma 105 vorliegt, ist NF<sub>3</sub> somit ein besonders vorteilhaftes Gas, das gemeinsam mit Cl<sub>2</sub> als weiteres Gas zur hocheffizienten ClF<sub>3</sub>-Generation führt. Es liefert unter diesen Bedingungen große Mengen an Fluorradikalen und führt nicht zur Bildung von unerwünschten Verunreinigungen oder Rückständen.

Als Alternative zu  $\text{Cl}_2$  als Reaktionspartner des  $\text{NF}_3$  bzw. auch des  $\text{SF}_6$  oder  $\text{F}_2$  eignet sich weiter auch gasförmiger Chlorwasserstoff ( $\text{HCl}$ ). Dieses Gas hat gegenüber  $\text{Cl}_2$  den Vorteil, dass es ungefährlicher ist, d.h. sich durch seinen sauren Geruch sofort bemerkbar macht, und weniger giftig ist. Zudem ist  $\text{HCl}$  deutlich weniger korrosiv als Chlor, jedoch muss auch hier ein Zusammentreffen mit Feuchtigkeit stets sorgfältig vermieden werden. Ein Einsatz von  $\text{HCl}$  gemeinsam mit  $\text{NF}_3$  führt zur Bildung von  $\text{ClF}_3$ , wobei in einer Nebenreaktion gasförmiger Fluorwasserstoff ( $\text{HF}$ ) gebildet wird, vermöge der Reaktionsgleichung:



Das optimale Verhältnis der Gasflüsse von  $\text{NF}_3$ : $\text{HCl}$  ist 4:3 für eine stöchiometrische Umsetzung. Dem erzeugten Chlortrifluorid ist nun neben unbeachtlichem Stickstoff auch noch  $\text{HF}$  als Endprodukt beigemischt. Da anhydrides (trockenes)  $\text{HF}$  im allgemeinen bei der Ätzreaktion des  $\text{ClF}_3$  mit Silizium nicht stört und ohne Gegenwart von Feuchtigkeit auch Oxide nicht angreift bzw. Metallflächen nicht korrodiert, kann dieses Begleitgas in der Regel toleriert werden. Falls  $\text{HF}$  als Gasbestandteil unerwünscht sein sollte, lässt es sich aus dem im Plasmareaktor erzeugten Gas auch selektiv mit Hilfe eines geeigneten Filters, beispielsweise durch Adsorption an Alkalifluoriden oder Metallfluoriden ( $\text{NaF} + \text{HF} \rightarrow \text{NaHF}_2$ ), entfernen.

Die Durchführung des zuletzt vorgestellten Verfahrens wird nun im Detail im Zusammenhang mit Figur 1 weiter erläutert. Dazu wird zunächst das Gas  $\text{NF}_3$  aus einem ersten Gasreservoir 21, beispielsweise einer Gasflasche, und das Gas  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{HCl}$  aus einem zweiten Gasreservoir 25, beispielsweise einer Gasflasche, über einen zugeordneten ersten Massenflussregler 22 bzw. einen zugeordneten zweiten Massenflussregler 26 entnommen und dem Plasmareaktor 100 zugeführt, worin durch hochdichte Plasmaanregung dieser beiden zugeführten Precursorgase und durch Umsetzung der Plasmabruchstücke zu  $\text{ClF}_3$  sowie  $\text{N}_2$  und, im Fall von  $\text{HCl}$ , auch  $\text{HF}$  erzeugt wird, welches über den Gasauslass 20, der auch als Verbindungsrohr bezeichnet werden kann bzw. dient, der eigentlichen Prozesskammer 10 zur Ätzung des Halbleitersubstrates 30 zugeführt wird.

Der Gasauslass 20 ist bevorzugt in Form eines metallischen Rohres ausgeführt und trennt das hochdichte Plasma 105 bzw. den Plasmareaktor 100 von der Prozesskammer 10. Damit wird zumindest ein Teil der geladenen Teilchen in dem hochdichten Plasma 105 auf dem Weg von dem Plasmareaktor 105 zu der Prozesskammer 10 in dem Gasauslass 20 entladen und somit die Prozesskammer 10 von dem Plasmareaktor 100 elektrisch entkoppelt. Weiter können in den



Gasauslass 20 alternativ oder zusätzlich auch metallische Netze eingesetzt sein, die der vollständigen bzw. weiteren elektrischen Entkopplung der Prozesskammer 10 von dem Plasmareaktor 100 dienen.

Die Figur 1 zeigt dazu einen induktiv gekoppelten, hochfrequenzerregten Plasmareaktor 100, wobei um ein Rohr aus Quarzglas oder bevorzugt einer Aluminiumoxidkeramik, das zur Vermeidung von Partikelgeneration bevorzugt innenwandig poliert ist, eine Spule 110 gewickelt ist, mit der eine Hochfrequenzleistung bzw. ein hochfrequentes elektromagnetisches Wechselfeld in das Innere des Reaktors 100 eingekoppelt wird. Dieses treibt darin über einen großen Arbeitsbereich des Drucks und der Gasflüsse ein hochdichtes induktives Plasma 105. Die Ankopplung der von einem Hochfrequenzgenerator 130 erzeugten Hochfrequenz an die Spule 110 geschieht über ein übliches Anpassnetzwerk 120, eine sogenannte "Matchbox", die die Impedanzanpassung des Ausgangs des Hochfrequenzgenerators an das induktive Plasma 105 gewährleistet. Bevorzugte Hochfrequenzleistungen liegen je nach Gasfluss bei 200 Watt bis 3 kW, wobei beispielsweise eine Frequenz von 13,56 MHz eingesetzt wird. Die Gasflüsse der Precursorgase  $\text{NF}_3$  und  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{HCl}$  in den Plasmareaktor 100 liegen bevorzugt bei 100 sccm bis 1 slm  $\text{NF}_3$  und entsprechend dem optimalen stöchiometrischen Mischungsverhältnis von 2:1 gegenüber  $\text{Cl}_2$  bzw. 4:3 gegenüber  $\text{HCl}$  bei 50 sccm bis 500 sccm  $\text{Cl}_2$  bzw. 75 sccm bis 750 sccm  $\text{HCl}$ . Die Arbeitsdrücke im Plasmareaktor 100 entsprechen den in der Prozesskammer 10 bevorzugt eingesetzten Drücken, d.h. sie liegen zwischen 1 mbar und 100 mbar, vorzugsweise 10 mbar bis 30 mbar. Bei diesem Druck lassen sich hochdichte induktive Plasmen in Rohren mit Querschnitten von einigen cm bis etwa 10 cm und entsprechend hoher Anregungsdichte noch stabil betreiben. Das Zünden des hochdichten Plasmas 105 kann durch eine in die Prozesskammer 100 integrierte Hilfselektrode 190, insbesondere in Form einer Metallspitze, erleichtert werden, die mit Hochspannungspulsen, beispielsweise von einem Induktor oder einer Zündspule, beaufschlagt wird.

Die Figur 2 zeigt eine zweite Möglichkeit zur Erzeugung des hochdichten Plasmas 105. Dazu wird erneut ein rohrförmiger Plasmareaktor 100 aus Quarzglas oder bevorzugt einer Aluminiumoxidkeramik verwendet, wobei auf eine gute Oberflächenqualität, d.h. polierte Innenwände des Plasmareaktors 100 insbesondere im Fall der Ausführung aus Aluminiumoxidrohr zu achten ist. Dies führt zu besonders günstigen Mikrowelleneigenschaften des Plasmareaktors 100, da die Mikrowellenleitung über die gesamte Länge des rohrförmigen Reaktors 100 in einer Grenzschicht zwischen dielektrischer Wandung und erzeugtem Plasma ("Surfatron-Effekt")

sehr sensibel auf die Oberflächenqualität reagiert. Darüber hinaus wird bevorzugt eine besonders hochwertige Aluminiumoxidkeramik mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil von mehr als 99,5 %, vorzugsweise mehr als 99,9 %, eingesetzt, um unerwünschte Mikrowellenabsorptionen zu vermeiden und den Surfatron-Effekt zu verstärken.

Der rohrförmige Plasmareaktor 100 durchquert gemäß Figur 2 in einer gekreuzten Anordnung einen Mikrowellenhohlleiter 150, der über einen Zirkulator 160 zur Modenfeldanpassung und Trennung von Vorwärts- und Rückwärtsleistung aus einem Magnetron 170 mit Mikrowellenleistung gespeist wird. Zusätzlich verfügt der Hohlleiter 150 über einen einstellbaren Hohlleiterabschluss 180, einen sogenannten "Terminator", sowie Abstimmeelemente 155, sogenannte "studs", zur Anpassung an das im Plasmareaktor 100 generierte hochdichte Plasma 105 und zur optimalen Einstellung des Surfatron-Effekts. Insofern bildet sich durch Expansion des Mikrowellenfeldes zumindest nahezu auf der gesamten Länge des rohrförmigen Plasmareaktors 100 das hochdichte Plasma 105 aus. Der Hohlleiter 150 ist an geeigneter Stelle durchbohrt, so dass der Plasmareaktor 100 hindurch gesteckt werden kann. Im Übrigen sind natürlich geeignete, nicht dargestellte Mikrowellenabschirmungen gegen die Umgebung vorzusehen, um einen sicheren Betrieb zu ermöglichen. In einer longitudinalen Anordnung befindet sich der Plasmareaktor 100 innerhalb des Hohlleiters 150, also zwischen den Abstimmeelementen 155 und dem Hohlleiterabschluss 180.

Durch Abgleich der Abstimmeelemente 155 und entsprechender Positionierung des Hohlleiterabschlusses 180 wird erreicht, dass sich der Plasmareaktor 100 in einem günstigen Feldbereich befindet und damit eine effiziente Plasmaanregung sichergestellt ist. Es werden bevorzugt Mikrowellenleistungen von 200 W bis 6 kW bei einer Frequenz von vorzugsweise 2,45 GHz eingesetzt, da bei dieser Frequenz kostengünstige Magnetrons 170 großer Leistung verfügbar sind. Auch hier kann das Zünden des hochdichten Plasmas 105 durch eine in die Prozesskammer 100 integrierte Hilfselektrode 190 wie vorstehend erläutert erleichtert werden.

Die Prozesskammer 10 weist sowohl bei dem Ausführungsbeispiel gemäß Figur 1 als auch gemäß Figur 2 eine Substratelektrode 40 auf, auf der ein Siliziumwafer als Halbleitersubstrat 30 geklemmt werden kann. Bevorzugt erfolgt diese Klemmung über eine Klemmeinrichtung 41, beispielsweise einen elektrostatischen Chuck, durch die auch die aufliegende Seite des Halbleitersubstrates 30 vor den Gasen in der Prozesskammer 10 geschützt ist. Die aufliegende Seite des Halbleitersubstrates 30 wird ferner bevorzugt mit He beaufschlagt, um eine gute thermische

Anbindung an die Substratelektrode 41 und eine zusätzliche Isolation gegen die Gase der Prozesskammer 10 zu erreichen.

Die Substratelektrode 40 weist ferner elektrische Zuführungen bzw. Abführungen 42 für die Klemmeinrichtung 41 und eine gegebenenfalls vorgesehene elektrische Heizung auf, die in der Substratelektrode 41 zur Temperaturkontrolle bzw. Temperatureinstellung vorgesehen sein kann. Bevorzugt können über die elektrischen Zuführungen bzw. Abführungen 42 auch Messdaten nach Außen übertragen werden, beispielsweise die Elektrodentemperatur oder der Heliumrückseitendruck.

Des weiteren weist die Substratelektrode 40 eine Gaszufuhr bzw. Gasabfuhr 43 auf, über die vorzugsweise He als Konvektionsmedium zur Kühlung des Halbleitersubstrates 30 mit einem einstellbaren Druck zu- bzw. abführbar ist.

Eine weitere Zufuhr bzw. Abfuhr 44 erlaubt die Zirkulation eines Kältemittels durch die Substratelektrode 40, um deren Temperatur einzustellen und insbesondere eine auf dem Halbleitersubstrat 30 entstehende Reaktionswärme aus einer exothermen Ätzreaktion abzuführen. Die Substrattemperatur beträgt bevorzugt  $-30^{\circ}\text{C}$  bis  $30^{\circ}\text{C}$  für optimale Ätzbedingungen und Maskelektivität. Als Kältemittel können Fluorinerts<sup>®</sup> oder Ethylenglykol-Wassergemische eingesetzt werden.

Die Prozesskammer 10 weist weiter zwei Pumpstände mit einer ersten Pumpe 60, insbesondere einer Turbomolekularpumpe, und einer zweiten Pumpe 80, insbesondere einer Drehschieberpumpe, auf, die in dem Sinne gekoppelt sein können, dass die Drehschieberpumpe 80 zeitweise auch als Vorpumpe für die Turbomolekularpumpe 60 dienen kann. Die Drehschieberpumpe 80, die vorzugsweise als Trockenläuferpumpe ausgeführt ist, dient zum "Roughing" der ganzen Anlage 5 nach einem Belüften und als Prozesspumpe, um die Prozessgase während der Durchführung eines Ätzprozesses abzupumpen. Zur Druckregelung dient ein Regelventil 70. Die Druckmessung geschieht über einen Druckmesser 90, der als Baratron bzw. als kombiniertes Baratron und Ionivac ausgeführt sein kann. Druckmesser 90 und Regelventil 70 werden dazu benutzt, um den gewünschten Prozessdruck von vorzugsweise 5 bis 100 mbar, insbesondere 10 bis 30 mbar, während der Prozessierung des Halbleitersubstrates 30 stabil einzustellen.

Die Turbopumpe 60 in Verbindung mit einem Absperrventil 50 dient dazu, vor und nach der Prozessierung ein möglichst gutes Endvakuum zu erreichen, beispielsweise besser als  $10^{-4}$  Pa. Dies ist wichtig, da, wie erwähnt, einerseits Restfeuchtigkeit in der Prozesskammer 10 oder auf dem Halbleitersubstrat 30 den durchgeführten Ätzprozess stört, andererseits aber auch Reste der Prozessgase vor dem Ausladen des Halbleitersubstrates 30 beseitigt werden sollten. Während des Prozesses wird die Turbopumpe 60 über das Absperrventil 50 von der Prozesskammer 10 abgetrennt, da sie bei Prozessdrücken im mbar-Bereich nicht einsetzbar ist.

Im Folgenden wird die Prozessierung eines Siliziumwafers als Halbleitersubstrat 30 in der Prozesskammer 10 mit den erläuterten Anbauteilen, die die Ätzanlage 6 bilden, der die erläuterte Vorrichtung 5 zur Erzeugung von  $\text{ClF}_3$  vorgeschaltet ist, weiter im Detail erläutert.

Dazu wird der Siliziumwafer zunächst in die Ätzanlage 6 eingeschleust und auf der Substratelektrode 40 geklemmt. Die Turbopumpe 60 pumpt nun so lange die Kammer 10 und die daran angeschlossene Mimik der Gasversorgung mit dem Plasmareaktor 100, bis das gewünschte Basisvakuum erreicht ist. Dann wird das Ventil 50 geschlossen und die Turbopumpe 60 ausgeschaltet. Mittels der Massenflussregler 22, 26 werden nun die gewünschten Mengen der Prozessgase zugeführt, beispielsweise 100 sccm bis 1 slm  $\text{NF}_3$  und 50 sccm bis 500 sccm  $\text{Cl}_2$  oder 75 sccm bis 750 sccm  $\text{HCl}$ . Außerdem wird die Plasmareaktion in dem Plasmareaktor 100 nach Stabilisierung der Gasflüsse durch Einschalten des Hochfrequenzgenerators 130 an die induktive Plasmaquelle bzw. die Spule 110 bzw. durch Einschalten des Magnetrons 170 an die Hohlleiteranordnung 150 gestartet. Der Druck in der Prozesskammer 10 und damit auch in dem vorgeschalteten Plasmareaktor 100 wird mittels des Druckmessers 90 gemessen und mittels der Kombination aus Drehschieberpumpe 80 und Regelventil 70 auf dem gewünschten Wert stabilisiert. Der Siliziumwafer wird dann durch die Zufuhr des in dem Plasmareaktor 100 aus den Precursorgasen generierten  $\text{ClF}_3$  geätzt. Danach wird die Hochfrequenz- bzw. Mikrowellenzufuhr zum Plasmareaktor 100 abgeschaltet, die Prozessgaszufuhr gestoppt und die Prozesskammer 10 sowie die Mimik der Gasversorgung mit dem Plasmareaktor 100 leer gepumpt. Zuletzt übernimmt die Turbopumpe 60 bei geöffnetem Ventil 50 das Pumpen auf einen möglichst niedrigen Enddruck, beispielsweise besser als  $10^{-4}$  Pa. Dabei ist das Regelventil 70 vor der Drehschieberpumpe 80 geschlossen, d.h. die Drehschieberpumpe 80 kann während dieser Zeit als Vorpumpe für die Turbopumpe 60 eingesetzt werden. Ist der Basisdruck erreicht, wird der Siliziumwafer in eine angeschlossene Schleusenvorrichtung ausgeladen.

03.06.02 Kut/Dm

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

#### Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Erzeugung von Chlortrifluorid mit einem Plasmareaktor (100) und Plasmaerzeugungsmitteln (110, 120, 130, 150, 155, 160, 170, 180), mit denen im Inneren des Plasmareaktors (100) ein hochdichtes Plasma (105) erzeugbar ist, wobei Gaszufuhrmittel (21, 25, 22, 26) vorgesehen sind, mit denen dem Plasmareaktor (100) ein erstes Gas und ein zweites Gas zuführbar sind, die unter dem Einfluss des hochdichten Plasmas (105) in dem Plasma-reaktor (100) unter Bildung von Chlortrifluorid miteinander reagieren, und wobei ein Gas-auslass (20) vorgesehen ist, mit dem das gebildete Chlortrifluorid aus dem Plasmareaktor (100) abführbar ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmaerzeugungsmittel eine Spule (110), ein Anpassnetzwerk (120) und einen Hochfrequenzgenerator (130) umfassen.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmaerzeugungsmittel einen Mikrowellenhohlleiter (150), Abstimmelemente (155), ein Magnetron (170), einen Zirkulator (160) sowie einen Hohlleiterabschluss (180) umfassen.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Plasmareaktor (100) ein Quarzrohr oder einen hohlen Quarzkörper, insbesondere mit polierter Innenwand, oder ein Keramikrohr oder einen hohlen Keramikkörper, insbesondere mit polierter Innenwand und/oder aus Aluminiumoxid, umfasst.
5. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gaszufuhrmittel (21, 22, 25, 26) einen ersten Massenflussregler (22) umfassen, mit der die Menge des ersten Gases,

das dem Plasmareaktor (100) zugeführt wird, einstellbar ist, und dass die Gaszufuhrmittel (21, 22, 25, 26) einen zweiten Massenflussregler (26) umfassen, mit der die Menge des zweiten Gases, das dem Plasmareaktor (100) zugeführt wird, einstellbar ist.

6. Anlage zur Ätzung von Halbleitersubstraten, insbesondere Siliziumwafern, mit einer Vorrichtung (6) nach einem der vorangehenden Ansprüche, der eine Prozesskammer (10) zugeordnet ist, die über den Gasauslass (20) mit dem Plasmareaktor (100) verbunden ist, wobei das Halbleitersubstrat (30) in der Prozesskammer (10) angeordnet und dem von der Vorrichtung (5) zur Erzeugung von Chlortrifluorid erzeugten gasförmigen Chlortrifluorid ausgesetzt ist.

7. Verfahren zur Erzeugung von Chlortrifluorid, wobei in einem Plasmareaktor (100) ein hochdichtes Plasma (105) erzeugt wird, und wobei dem Plasmareaktor (100) ein erstes Gas und ein zweites Gas geführt werden, die unter dem Einfluss des hochdichten Plasmas (105) in dem Plasmareaktor (100) unter Bildung von Chlortrifluorid miteinander reagieren.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das hochdichte Plasma (105) mittels induktiver Hochfrequenzanregung oder Mikrowellenanregung erzeugt wird,

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass als erstes Gas ein Gas eingesetzt wird, das  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{HCl}$  enthält oder daraus besteht, und dass als zweites Gas ein Gas eingesetzt wird, das  $\text{NF}_3$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{SF}_6$  enthält oder daraus besteht.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass dem Plasmareaktor (100) oder einer dem Plasmareaktor (100) nachgeordneten Prozesskammer (10) als weiteres Gas Sauerstoff zugeführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das erzeugte Chlortrifluorid mittels eines dem Plasmareaktor (100) nachgeschalteten Filters von weiteren Gasbestandteilen, insbesondere Fluorwasserstoff, getrennt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Gas und das zweite Gas dem Plasmareaktor (100) derart zugeführt werden, dass in dem

hochdichten Plasma (105) Fluoratome und Chloratome, insbesondere in Form von Radikalen oder reaktiven Spezies, im Verhältnis 3:1 vorliegen.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das hochdichte Plasma (105) mit einer Dichte an Radikalen oder reaktiven Spezies von mindestens  $10^{11}$  Teilchen pro  $\text{cm}^3$ , insbesondere mindestens  $10^{12}$  Teilchen pro  $\text{cm}^3$ , erzeugt wird.

03.06.02 Kut/Dm

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Vorrichtung und Verfahren zur Erzeugung von Chlortrifluorid und Anlage zur Ätzung von Halbleitersubstraten mit dieser Vorrichtung

Zusammenfassung

Es wird eine Vorrichtung (6) und ein Verfahren zur Erzeugung von Chlortrifluorid vorgeschlagen, wobei im Inneren eines Plasmareaktors (100) mit Hilfe von Plasmaerzeugungsmitteln (110, 120, 130, 150, 155, 160, 170, 180) ein hochdichtes Plasma (105) erzeugt wird, und wobei dem Plasmareaktor (100) über Gaszufuhrmittel (21, 22, 25, 26) ein erstes Gas und ein zweites Gas zugeführt werden, die unter dem Einfluss des hochdichten Plasmas (105) in dem Plasmareaktor (100) unter Bildung von Chlortrifluorid miteinander reagieren. Daneben ist ein Gasauslass (20) vorgesehen ist, mit dem das gebildete Chlortrifluorid aus dem Plasmareaktor (100) abführbar ist. Schließlich wird eine Anlage (5) zur Ätzung von Halbleitersubstraten (30), insbesondere Siliziumwafern, mit einer vorgeschalteten derartigen Vorrichtung (6) vorgeschlagen, wobei die Anlage (5) eine Prozesskammer (10) aufweist, die über den Gasauslass (20) mit dem Plasmareaktor (100) verbunden ist, und wobei das Halbleitersubstrat (30) in der Prozesskammer (10) angeordnet und dem von der Vorrichtung (5) erzeugten gasförmigen Chlortrifluorid ausgesetzt ist.

Figur 1



1 / 2

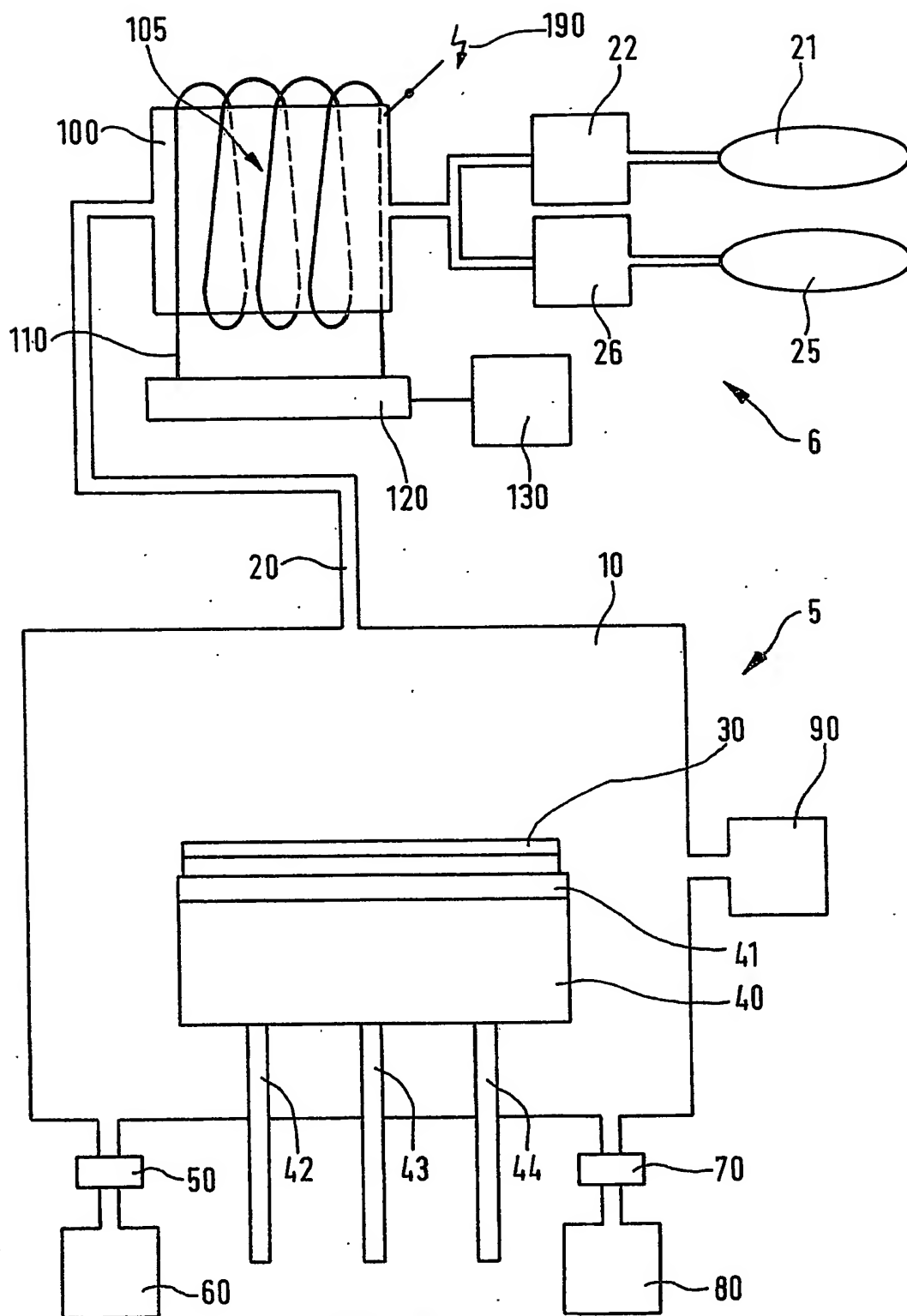


FIG. 1

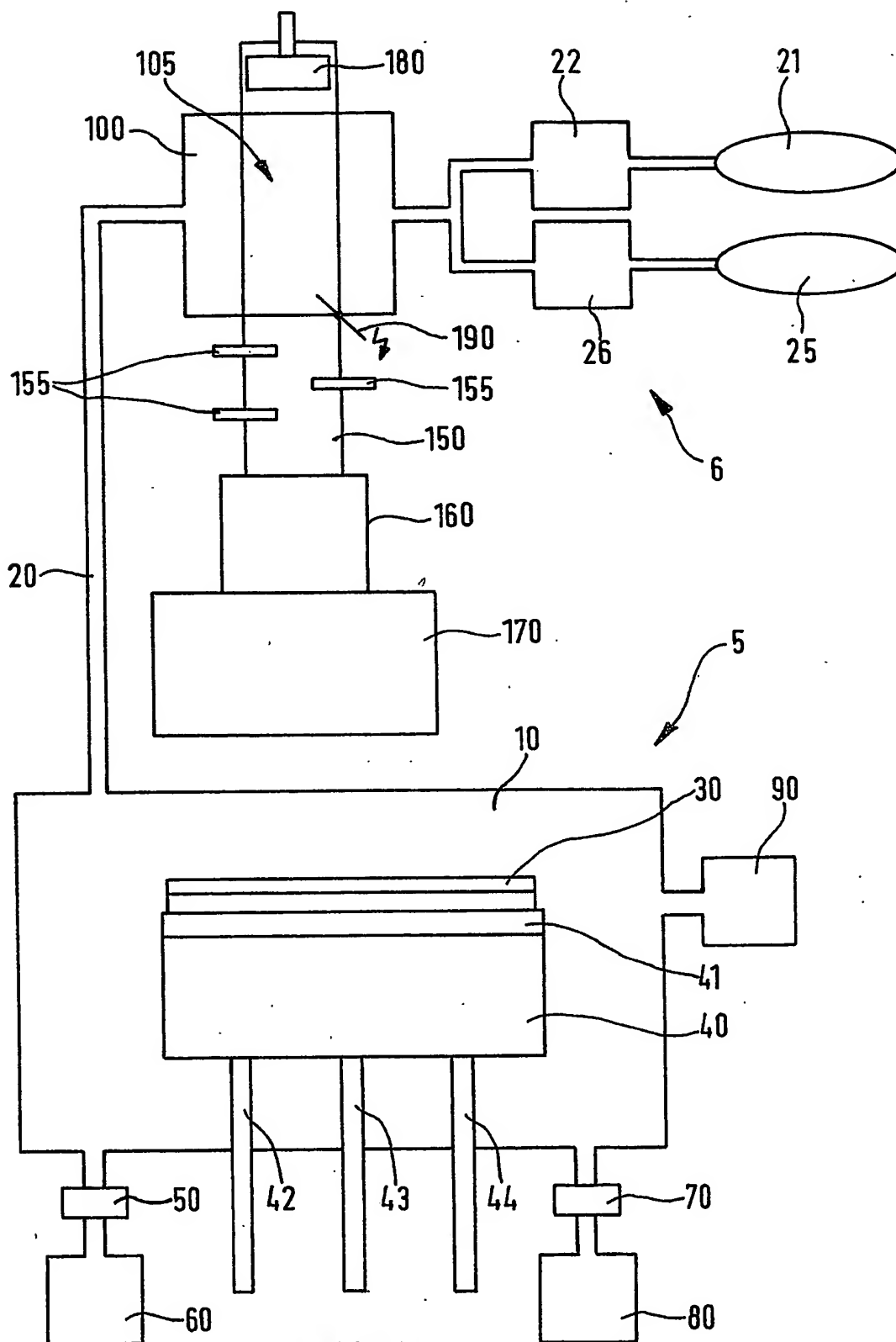


FIG. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**